

УДК 544.183

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕГО ДАВЛЕНИЯ
НА МИГРАЦИЮ ВАКАНСИЙ В ГРАФЕНОВЫХ СЛОЯХ****Ананьева Ю.Е.****Научный руководитель – доцент Кузубов А.А.*****Сибирский федеральный университет***

Производство графена – трудоемкий процесс. Образующие структуры, как и все реальные кристаллы, обладают дефектами, которые оказывают значительное влияние на свойства материала. Для уменьшения концентрации дефектов либо их локализации предлагается рассмотрение приложения внешнего давления к структуре.

Вычисления выполнялись в рамках формализма функционала локальной плотности (DFT) с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Данная программа для ab initio расчетов использует метод псевдопотенциала и разложение волновых функций в базисе плоских волн. Для эффективного уменьшения количества базисных функций и увеличения скорости расчетов в программе для всех атомов использовались псевдопотенциалы Вандербиля. Суперячейка имела размерность 4×3 прямоугольных ячейки графена, что соответствовало 12.272×12.754 Å. Расчеты проводились с учетом периодических условий. Для того чтобы исключить взаимодействие между пластинами графена, между ними закладывался вакуумный промежуток равный 10 Å. Энергия обрезания плоских волн в расчетах составляла 286.7 eV. Расчеты проводились с использованием разбивки обратного пространства на сетку по методу Monkhorst Pack размерностью $2 \times 2 \times 1$. Самосогласованная процедура оптимизация геометрии проводилась с точностью $1 \cdot 10^{-3}$ eV. Все вышеуказанные параметры расчетов являются оптимальными и подвергались процедуре предварительного тестирования. Для нахождения переходного состояния и потенциальных барьеров при перескоке вакансии в графене применялся метод упругой ленты (nudged elastic band).

В работе моделировались дефектные и бездефектные структуры графена, содержащие 59 и 60 атомов углерода соответственно. Для выявления влияния внешнего давления на движение дефектов в слое проводилась расчеты с изменением векторов трансляции ячейки вдоль какого-либо из направлений. Рассматривались структуры с уменьшенными и увеличенными векторами трансляции (на 2% и 5%) вдоль каждого из направлений, а так же сдвиговая деформация на 2 и 4 градуса. Энергия дефекта определялась согласно формуле:

$$E_{\text{деф-та}} = E_{\text{деф. стр}} - E_{\text{недеф. стр-ры}} + E_{\text{атома C}} \quad (1)$$

где $E_{\text{деф. стр}}$ - энергия структуры с вакансией, $E_{\text{недеф. стр-ры}}$ - энергия структуры без вакансии, $E_{\text{атома C}}$ – энергия атома углерода в фазе графита.

Было обнаружено, что энергия дефекта у структур без деформации выше, чем у структур с деформацией (табл.1).

Табл. 1. Энергии дефектов исследуемых структур

Наименование структуры	Энергия дефекта, eV
Недеформированная структура	7.914
Структура, сжатая в перпендикулярном направлении на 2 %	7.773
Структура, сжатая в перпендикулярном направлении на 5 %	6.213
Структура, сжатая в параллельном направлении на 2 %	7.536
Структура, сжатая в параллельном направлении на 5 %	6.456
Структура, растянутая в перпендикулярном направлении на 2 %	7.829
Структура, растянутая в перпендикулярном направлении на 5 %	7.601
Структура, растянутая в параллельном направлении на 2 %	7.904
Структура, растянутая в параллельном направлении на 5 %	7.571
Структура, сдвинутая на 2°	7.294
Структура, сдвинутая на 4°	6.409

В работе рассматривались случаи приложения давления как параллельно пути движения вакансии, так и перпендикулярно ему.

Константы скорости перескоков атомов углерода по поверхности рассчитывались с помощью теории переходного состояния с учетом энергии E_0 нулевых колебаний атомов с частотами ν_i по формуле:

$$k = Ae^{-\frac{E_{барьер}}{kT}}, \quad (2)$$

где

$$A = \frac{kT}{h} \frac{\prod_{i=1}^{3N-6} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)}{\prod_{i=1}^{\infty} \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right)} \quad (3)$$

T – температура, $E_{барьер}$ - высота потенциального барьера при перескоке атома, ν и $\nu^\#$ - частоты колебаний для оптимального и переходного состояния соответственно. $E_{барьер}$ - высота потенциального барьера, которая определялась как разница энергий между вершиной потенциального барьера и минимумом, то есть соответственно переходному комплексу и исходному веществу. При этом ее расчет проводился с учетом энергии нулевых колебаний в случае переходного состояния:

$$E_0^\# = \sum_{i=1}^{3N-7} \frac{h\nu_i}{2} \quad (4)$$

в случае минимума:

$$E_0 = \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{h\nu_i}{2} \quad (5)$$

где N – число атомов в системе. Энергетический барьер в случае недеформированного графена составлял 1.069 eV, константа (k) составляет $3.40 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. При приложении внешнего давления (166.39 кВ) в направлении параллельном направлению миграции энергия барьера уменьшается (0.063 eV, $k = 2.05 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$). В случае, когда давление приложено в перпендикулярном направлении наблюдается обратная ситуация, энергия

барьера составляет 1.877 eV , $k = 8.91 \cdot 10^{-20} \text{ c}^{-1}$. При сдвиговой деформации энергия барьера составила $1,576 \text{ eV}$, $k = 1,74 \cdot 10^{-14} \text{ c}^{-1}$.

В ходе расчетов была получена зависимость констант скоростей от температуры и степени деформации (рисунок 1-2).

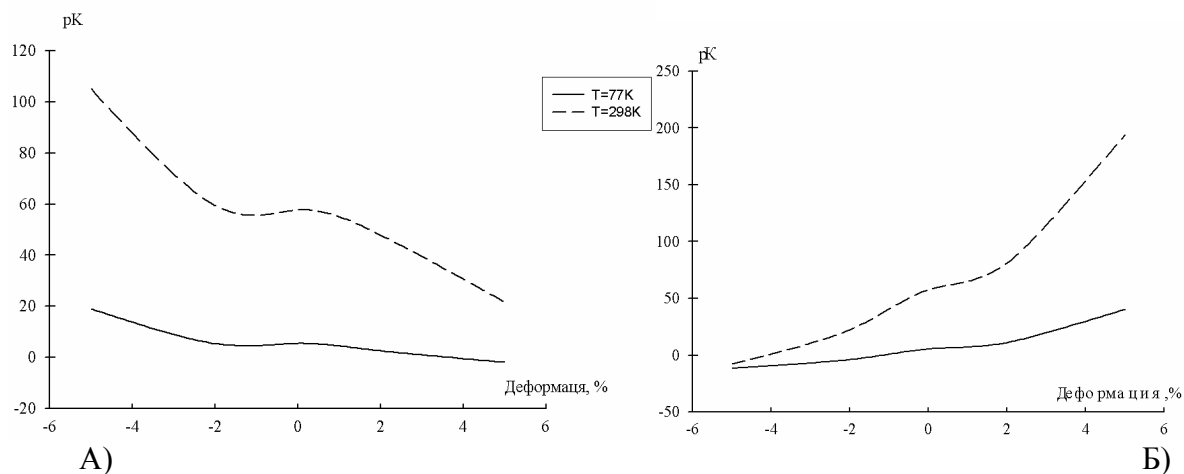


Рис. 1. Зависимость k от деформации

А) давление приложено перпендикулярно движению дефекта

Б) давление приложено параллельно движению дефекта

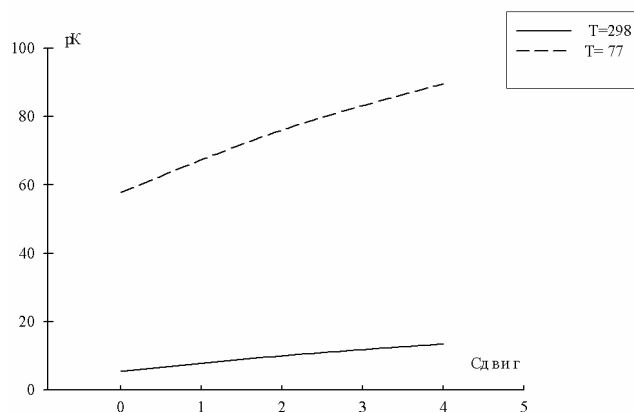


Рис. 2. Зависимость k от сдвиговой деформации

Попытка отжига дефектной структуры может привести к ее разрушению либо хаотичному блужданию дефекта. Деформация оказывает влияние на миграцию дефектов в структуре графена. Приложение внешнего давления в направлении параллельном направлению миграции дефектов понижает энергию активации процесса. Сдвиговая деформация так же существенно повышает энергию активации, причем, чем больше угол сдвига, тем выше энергия активации, что существенно уменьшает вероятность перескока вакансии.

Так образом, должна наблюдаться миграция вакансий в область локальной деформации. При этом деформация не должна быть сдвиговой. На основании проведенных расчетов возможно создание метода, позволяющего локализовать дефекты в структуре графена, не прибегая к отжигу до высоких температур.